

Загрязняющие вещества сточных вод производства полуфабрикатов высокого выхода из хвойных пород древесины

Гаврилова Н.А., Гусакова М.А., Боголицын К.Г.

ИЭПС УрО РАН, Набережная Северной Двины 23, Архангельск. E-mail: gavrilova.iepn@yandex.ru

В результате проведения экологического анализа качества сточных вод производства полуфабрикатов высокого выхода (ХТММ) из хвойных пород древесины было отмечено, что сточные воды производства ХТММ представляют определенную экологическую опасность вследствие содержания значительного количества органических веществ, большинство из которых входят в состав природных экстрактивных веществ древесины или являются продуктами деструкции полисахаридов и лигнина. В качестве приоритетного показателя качества сточных вод ХТММ использовался ХПК, как наиболее информативный показатель экологического состояния стоков

Введение

В настоящее время одним из основных направлений развития предприятий комплексной переработки древесины является внедрение процессов производства полуфабрикатов высокого выхода: термомеханическая масса (ТММ), химико-термомеханическая масса (ХТММ). Их доля в общем объеме мирового производства волокнистых полуфабрикатов постоянно возрастает и на сегодня составляет более 35%.

Широкое внедрение процессов производства различных видов механических масс сопровождается реально ощутимыми экологическими преимуществами за счет отсутствия газовых выбросов в атмосферу, уменьшения удельного расхода воды, сокращения применения химических реагентов. Однако объем промышленных стоков производства полуфабрикатов высокого выхода достаточно велик, а сточная вода представляет определенную опасность для экологического равновесия.

В табл. 1 представлены типовые уровни нагрузки на внеплощадочные очистные сооружения

Производство ХТММ является наиболее современным процессом получения механических масс.

Одним из основных химических реагентов при получении ХТММ из древесины хвойных пород является сульфит натрия. При его применении в

процессе химико-термогидролитической обработки при температуре 100-140°C происходит сульфирование, приводящее к пластификации лигнина и образованию лигносульфоновой кислоты, которая за счет своих гидрофильных свойств, способствует размягчению щепы и повышению степени набухания волокон, а так же восстановление хромофорных групп лигнина, ответственных за появление окраски².

Сточные воды производства ХТММ, представляют собой сложные многокомпонентные коллоидные системы, содержание значительное количество органических веществ, в том числе токсичных.

Из-за особенностей технологических процессов получения полуфабрикатов высокого выхода, в сточную воду от производства ХТММ в основном попадают растворенные органические вещества, большинство которых входят в состав природных экстрактивных веществ древесины или являются продуктами деструкции полисахаридов и лигнина³.

Растворенная минеральная составляющая сточных вод ХТММ обусловлена использованием химических реагентов и добавок.

Во взвешенном состоянии в производственных сточных водах ХТММ могут присутствовать волокна механической массы, как органическая часть, так и минеральные частицы химикатов (сульфит и гидросульфит натрия).

Токсичность сточной воды от производства ХТММ из древесины хвойных пород обусловлена прежде всего присутствием в них смоляных кислот, среди которых преобладающее место занимает абиетиновая, неоабиетиновая и дегидроабиетиновая. Кроме того, были идентифицированы линолевая, олеиновая, бензойная и др. органические кислоты.

Табл. 1. Типовые уровни нагрузки на внеплощадочные очистные сооружения от стоков производства ТММ и ХТММ¹

Процесс	Выход, %	БПК ₅ , кг/т	ХПК, кг/т
ТММ	94-95	13-22	50-80
ХТММ	92-94	17-30	60-100
Беленая ХТММ	91-93	25-50	80-130

Табл. 2. Содержание органических соединений в пробах воды по данным газового ХМС анализа⁴

Соединение	Содержание в сточной воде ХТММ, мг/л
Фенол	0,63
Бензойная кислота	0,48
Диметоксифенол	0,52
Жасминовый альдегид	1,70
Кониферильный спирт	1,70
Вератриловый спирт	0,59

В литературе приводятся данные анализа органических соединений сточных вод производства ХТММ методом хромато-масс-спектрометрии. Результаты носят ориентировочный, полуколичественный характер. В табл. 2 приведены наиболее представительные органические соединения сточных вод ХТММ.

Задача настоящей работы - проведение анализа качества сточных вод производства химико-термомеханической массы из хвойных пород древесины на основе репрезентативных показателей качества воды, а так же определение вклада в величину интегрального показателя ХПК органических и минеральных компонентов сточных вод ХТММ

Экспериментальная часть

В качестве приоритетного показателя качества сточных вод ХТММ использовался ХПК, как наиболее информативный показатель экологического состояния стоков⁵.

Поскольку ХПК характеризует общую загрязненность сточных вод компонентов различной химической природы и агрегатного состояния, был определен вклад органических и минеральных веществ данный параметр.

ХПК для взболтанной и отфильтрованной проб сточной воды, проб стоков с удаленными минеральными веществами определяли по методике ПНД Ф 14.1:2.4.190 - 03 «Методика определения бихроматной окисляемости (химическое потребление кислорода) в пробах природных, питьевых, и сточных вод фотометрическим методом с применением анализатора жидкости

“Флюорат – 02”».

Показатель ХПК взвешенных веществ определяли по разнице между концентрацией ХПК во взболтанной и отфильтрованной пробе:

$$ХПК_{взв} = ХПК_{взбол.лт} - ХПК_{отф} \quad (1)$$

$ХПК_{взв}$ - ХПК взвешенных веществ, $мгО_2/дм^3$

$ХПК_{взбол.лт}$ - ХПК взболтанной пробы воды, $мгО_2/дм^3$

$ХПК_{отф}$ - ХПК отфильтрованной пробы воды, $мгО_2/дм^3$.

Вклад взвешенных веществ в интегральную величину параметра ХПК в процентном соотношении:

$$N_{ХПК_{взв}} = \frac{ХПК_{взбол.лт} - ХПК_{отф}}{ХПК_{взбол.лт}} \cdot 100\% \quad (2)$$

где $N_{ХПК_{взв}}$ - вклад взвешенных веществ в общий ХПК, %.

Для определения относительного вклада в показатель ХПК растворенной органической и неорганической составляющей сточных вод ХТММ для их разделения использовался метод ионного обмена.

В качестве ионообменника использовался катионит марки КУ-2-8 (ГОСТ 20298 -74) и анионит марки АВ – 17 - 8 (ГОСТ 20301-74).

Показатель ХПК минеральной составляющей определяли по разнице в концентрации ХПК отфильтрованной пробы сточных вод и пробы обработанной катионно- и анионообменной смолой:

$$ХПК_{неорг} = ХПК_{отф} - ХПК_{ионообм} \quad (3)$$

где $ХПК_{неорг}$ - ХПК растворенных минеральных веществ, $мгО_2/дм^3$

$ХПК_{ионообм}$ - ХПК растворенных органических компонентов пробы, $мгО_2/дм^3$.

Вклад растворенных минеральных веществ в интегральную величину параметра ХПК в процентном соотношении:

$$N_{ХПК_{мин}} = \frac{ХПК_{отф} - ХПК_{ионообм}}{ХПК_{отф}} \quad (4)$$

где $N_{ХПК_{мин}}$ - вклад растворенных минеральных веществ в общий ХПК, %

Показатель ХПК органической составляющей определяли по разнице в концентрации ХПК отфильтрованной пробы сточных вод и ХПК минеральной составляющей:

$$ХПК_{орг} = ХПК_{отф} - ХПК_{неорг} \quad (5)$$

Вклад растворенных органических веществ в интегральную величину параметра ХПК в процентном соотношении:

$$N_{ХПК_{орг}} = \frac{ХПК_{отф} - ХПК_{неорг}}{ХПК_{отф}} \quad (6)$$

где $N_{ХПК_{орг}}$ - вклад растворенных органических веществ в общий ХПК, %.

Для определения легкоокисляемых веществ использовался параметр БПК₅, согласно ПНД Ф 14.1:2.3:4.123-97.

Определение взвешенных веществ осуществлялось гравиметрическим методом согласно методики ПНД Ф 14.1:2.110 – 97.

Определение летучих с паром веществ осуществлялось согласно методикам: фенол – ПНДФ 14.1:2.105-97; формальдегид – ПНДФ 14.1:2.97-97; метанол – ПНДФ 14.1:2.102-97.

Результаты и обсуждение

Результаты аналитических определений состава сточных вод, выполненных по стандартным методикам, приведены в табл. 3.

По результатам определения значения ХПК производственных сточных вод ХТММ можно сделать вывод, что сточные воды представляют определенную экологическую опасность, вследствие их сильного загрязнения. Значение ХПК находится на высоком уровне и составляет 3872 мгО₂/дм³.

Высокая степень загрязненности сточных вод обусловлена содержанием как органических, так и минеральных веществ как в растворенном, так и взвешенном состоянии.

Согласно результатам проведенных исследований, для сточных вод производства ХТММ вклад взвешенных веществ в общий показатель ХПК достигает 33,7 отн. %.

Вклад растворенных минеральных и органических веществ в показатель ХПК достигает 38,7% и -31,9% соответственно рисунок 1.

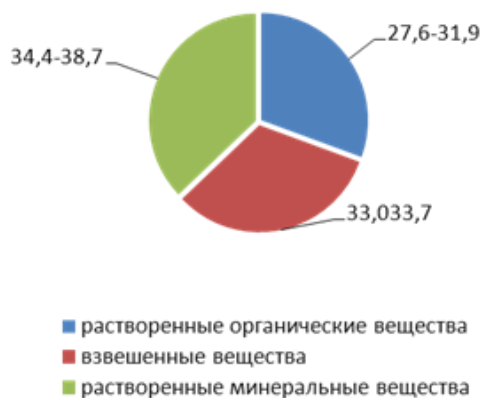


Рис. 1. Вклад фракций загрязняющих веществ в показатель ХПК сточных вод производства ХТММ, отн. %

Сточные воды, образующиеся в производстве ХТММ из хвойных пород древесины, характеризуются высоким содержанием взвешенных веществ, растворенных органических и минеральных веществ и, следовательно, нуждаются в очистке перед сбросом в систему канализации, завершающуюся стандартной биологической очисткой стоков.

Взвешенные вещества практически удаляются из стоков на стадии механической очистки. Но они составляют всего 1/3 от ХПК. Трудность заключается по очистке стоков от растворенных веществ, которые составляют 60% от общего ХПК, и только часть из

Табл. 3. Концентрации загрязняющих веществ сточных вод ХТММ

Показатель	Номер пробы			Среднее значение
	№1	№2	№3	
ХПК, мгО ₂ /дм ³	4360	3235	4020	3872
ВВ, мг/дм ³	1922	1234	1611	1589
БПК ₅ , мгО ₂ /дм ³	1110	1094	932	1045
Фенолы летучие с паром, мг/дм ³	-	0,09	0,17	0,10
Формальдегид, мг/дм ³	-	0,55	0,98	0,80
Метанол, мг/дм ³	-	9,3	15,0	12,2

них будет подвергаться биоокислению на стадии биологической очистки.

Исходя из среднего значения показателя БПК₅, которое составляет 1045 мгО₂/дм³ (73% ХПК растворенных органических веществ) растворенные легкоокисляемые органические вещества подвергаются биodeградации. С помощью биологической очистки активным илом сточная вода довольно легко очищается от летучих компонентов (фенол, формальдегид, метанол), низкомолекулярных лигнинных компонентов и органических кислот, обуславливающих БПК.

Однако транзитом через систему биологической очистки сточных вод проходят оставшиеся трудноокисляемые компоненты сточных вод (в частности токсичные экстрактивные вещества), составляющие порядка 27% ХПК растворенных органических веществ.

Таким образом, трудность при очистке сточных вод производства ХТММ возникает от трудноокисляемых органических веществ и растворенных минеральных соединений. Что составит более 50% от общего значения ХПК.

Библиографический список

- 1 Коровин Л.К. // Наилучшие существующие технологии в целлюлозно-бумажной промышленности. Санкт-Петербург. Изд-во Экология и бизнес. 2004. 181 с.
- 2 Дьякова Е.В, Комаров В.И. //Технология механической массы. Архангельск: Изд-во АГТУ, 2006. 203 с.
- 3 Пузырев С.С, Ковалева О.П, Полякова Ю.А. // Целлюлоза. Бумага. Картон, 2005. №5. С. 46-50.
- 4 Манвелова Н.Е, Сергиенко Е.Г, Чениб И.Т.// Журнал прикладной химии. 2003. Т. 76. № 5. С.795-799.
- 5 Гусакова М.А, Почтовалова А.С, Селиванова Н.В // Мат. 10-ой Межд.науч.-техн.конф. «Новейшие технологии в производстве бумаги из макулатурного сырья и переработки гофрокартона». Караваево, 2009. С.19-25.